



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09K 8/52 (2020.08); C09K 8/54 (2020.08); C23F 11/14 (2020.08); Y10S 507/939 (2020.08); C09K 2208/20 (2020.08); C09K 2208/22 (2020.08); C09K 2208/32 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2020119210, 10.06.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.06.2020

Дата регистрации:
08.04.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.06.2020

(45) Опубликовано: 08.04.2021 Бюл. № 10

Адрес для переписки:

420008, рес. Татарстан, г. Казань, ул.
Кремлевская, 18, стр. патентно-лицензионный
отдел, Назмиеву Ильдару Анасовичу

(72) Автор(ы):

Варфоломеев Михаил Алексеевич (RU),
Павельев Роман Сергеевич (RU),
Фархадян Абдалреза (IR),
Ярковой Владимир Вадимович (RU),
Зарипова Юлия Фаизовна (RU),
Кудбанов Арман Гумарович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

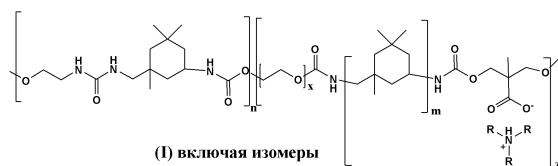
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Казанский (Приволжский)
федеральный университет" (ФГАОУ ВО
КФУ) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2019375979 A1, 12.12.2019. RU
2689754 C1, 28.05.2019. RU 2705645 C1,
11.11.2019. RU 2715582 C2, 20.03.2020. RU
2436806 C1, 20.12.2011. RU 2049957 C1,
10.12.1995. RU 2677494 C1, 17.01.2019. US
6444852 B1, 03.09.2002.

(54) Ингибитор гидратообразования и коррозии на основе полиуретанов для добычи, переработки и транспортировки углеводородного сырья

(57) Реферат:

Изобретение относится к химии полимерных соединений, а именно - к ингибитору гидратообразования и коррозии на основе полиуретанов для добычи, переработки и транспортировки углеводородного сырья общей формулы I, включая изомеры:



где сумма n, m, x и z представляет собой число, достаточное для получения молекулярной массы 1850 - 2000 Да при

R = этил CH₃-CH₂-(I-1) (Et)

R = н-пропил CH₃-CH₂-CH₂-(I-2) (n-Pr)

R = н-бутил CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-(I-3) (n-Bu)

Техническим результатом является повышение эффективности предотвращения образования газовых гидратов и коррозии. 3 пр., 5 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C09K 8/52 (2020.08); C09K 8/54 (2020.08); C23F 11/14 (2020.08); Y10S 507/939 (2020.08); C09K 2208/20 (2020.08); C09K 2208/22 (2020.08); C09K 2208/32 (2020.08)

(21)(22) Application: 2020119210, 10.06.2020

(24) Effective date for property rights:
10.06.2020

Registration date:
08.04.2021

Priority:

(22) Date of filing: 10.06.2020

(45) Date of publication: 08.04.2021 Bull. № 10

Mail address:

420008, res. Tatarstan, g. Kazan, ul. Kremlevskaya,
18, str. patentno-litsenzionnyj otdel, Nazmievu
Ildaru Anasovichu

(72) Inventor(s):

Varfolomeev Mikhail Alekseevich (RU),
Pavelev Roman Sergeevich (RU),
Farkhadian Abdalreza (IR),
Yarkovoj Vladimir Vadimovich (RU),
Zaripova Yuliya Faizovna (RU),
Kudbanov Arman Gumarovich (RU)

(73) Proprietor(s):

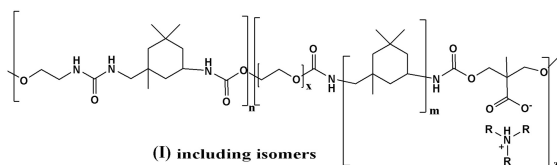
federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Kazanskij (Privolzhsnij)
federalnyj universitet" (FGAOU VO KFU) (RU)

(54) POLYURETHANE-BASED HYDRATE FORMATION AND CORROSION INHIBITOR FOR THE EXTRACTION, PROCESSING AND TRANSPORTATION OF HYDROCARBON RAW MATERIALS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the chemistry of polymer compounds, namely, to an inhibitor of hydrate formation and corrosion based on polyurethanes for the extraction, processing and transportation of hydrocarbon raw materials of general formula I, including isomers:

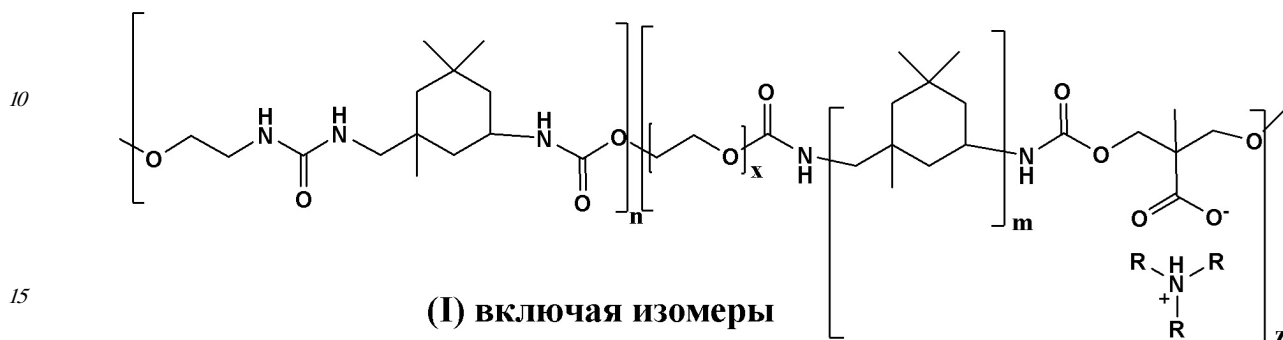


where the sum of n, m, x and z is a number sufficient to obtain a molecular weight of 1850-2000 Da at R = ethyl CH₃-CH₂-(I-1) (Et), R = n-propyl CH₃-CH₂-CH₂-(I-2) (n-Pr), R = n-butyl CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-(I-3) (n-Bu).

EFFECT: increased efficiency of preventing the formation of gas hydrates and corrosion.

1 cl, 3 ex, 5 dwg

Изобретение относится к химии полимерных соединений, а именно - к ингибиторам гидратообразования и коррозии на основе полиуретанов общей формулы I (включая изомеры). Данные соединения могут найти применение в нефтегазовой отрасли в процессах добычи, переработки и транспортировки углеводородного сырья для предотвращения коррозии и образования газовых гидратов образований, которые в процессе агломерации способны образовывать гидратные пробки, препятствующие свободному потоку флюидов.



где сумма n, m, x и z представляет собой число, достаточное для получения средней молекулярной массы 1850 - 2000 при

R = Et (I-1)

R = n-Pr (I-2)

R = n-Bu (I-3).

В природном газе, газовом конденсате и нефти присутствуют такие соединения, как углеводороды алканового ряда C1-C4, диоксид углерода, сероводород, азот, которые при определенной температуре и давлении могут образовывать с водой соединения включения – газовые гидраты (клатраты). Газовые гидраты в процессе добычи и транспортировки углеводородов образуются при надлежащих термобарических условиях, например в стволе скважин, трубопроводах и оборудовании при внедрении низкомолекулярных соединений в полости кристаллической решетки, формируемой молекулами воды посредством водородных связей. Данные образования в процессе агломерации образуют гидратные пробки, препятствующие свободному потоку флюидов, тем самым способствуя различного рода техногенным авариям. Помимо этого, сероводород и диоксид углерода в присутствии воды способны вызывать коррозию трубопровода или других контактных стальных элементов, используемых при добыче, транспортировке, хранении и переработке углеводородов, что снижает срок их (трубопроводов и др.) эксплуатации и также может приводить к авариям.

Среди доступных методов предотвращения закупорки трубопроводов, таких как снижение давления, повышение температуры и дегидратация, химическая обработка ингибиторами является наиболее экономически эффективным методом [Farhadian, A., Kudbanov, A., Varfolomeev, M.A., Dalmazzone, D. (2019). Waterborne polyurethanes as a new and promising class of kinetic inhibitors for methane hydrate formation. Scientific Reports, 9, 9797; Kelland, M.A. (2014). Production chemicals for the oil and gas industry. Boca Raton, FL: CRC.]. Однако одновременное введение различных реагентов (например, ингибиторов гидратообразования, коррозии, солеотложения и др.) в поток флюидов зачастую способствует снижению их целевых свойств или появлению побочных явлений, обусловленных, в том числе, взаимодействием данных реагентов между собой или с другими компонентами потока. Так, ингибиторы образования газогидратов увеличивают скорость коррозии, в то время как ингибиторы коррозии обычно способствуют зарождению гидратов, особенно в глубоководных условиях, что, в конечном счете,

снижает их эффективность действия. Кроме того, наличие ионов электролита в пластовой воде может усугубить ситуацию, вызвав эксплуатационные проблемы, такие как появление отложений или снижение эффективности ингибиторов гидратообразования.

Введение в поток большого количества нефтепромысловых реагентов требует более мощной инфраструктуры (дополнительные резервуары для хранения, инъекционные насосы и распределительные трубопроводы) и сложного процесса последующей регенерации введенных добавок [Qasima, A., Khana, M.S., Lala, B., Shariffa A.M. (2019). A perspective on dual purpose gas hydrate and corrosion inhibitors for flow assurance. Journal of Petroleum Science and Engineering 183, 106418].

Следует также отметить, что снижение количества используемых в области нефтехимии реагентов и их номенклатуры может благоприятно сказаться на окружающей среде и здоровье человека. Данный аспект на дату представления заявочных материалов также является актуальным.

Таким образом, разработка эффективных нефтепромысловых реагентов двойного назначения – ингибиторов газовых гидратов и ингибиторов коррозии – представляется на сегодняшний день актуальным направлением развития нефтепромысловой химии.

Получение соединений, обладающих комплексным действием, должны обеспечить возможность существенного снижения экономических затрат, направленных на обеспечение стабильности потока углеводородов, при этом эти соединения значительно расширяют арсенал средств указанного назначения.

Следует иметь в виду, что ингибиторы гидратообразования применяют в концентрациях от 0.25% до 2% по массе, в то время как ингибиторы коррозии используются в меньших концентрациях.

Однако принимая во внимание задачу заявленного технического решения – создание реагента именно бифункционального действия – необходимо понимать, что определяющим критерием будет являться способность ингибировать гидратообразование, т.е. тот эффект, который достигается более высокими концентрациями. Таким образом, при исследовании уровня техники по двум данным направлениям, по мнению заявителя, нужно ориентироваться, прежде всего, на ингибиторы газовых гидратов.

Из исследованного заявителем уровня техники выявлены термодинамические ингибиторы гидратообразования (далее THI), такие как метанол, гликоли [RU 2049957], и ингибиторы гидратообразования низкой дозировки (далее LDHI), которые представляют собой две основные категории ингибиторов, широко применяющиеся для предотвращения гидратообразования. LDHI делятся на кинетические ингибиторы гидратообразования (далее KHI) [RU 2137740, RU 2436806, RU 2504642, RU 2481375] и антиагломеранты (далее AA) [US 6444852, US 7958939, CA 2983402]. Они отличаются друг от друга механизмом действия. При этом KHI пролонгируют время нуклеации (образования зародышей кристаллов гидрата) и снижают скорость роста кристаллов гидрата, в то время как AA противодействуют слипанию (агломерации, агрегации) частиц гидрата с образованием гидратной суспензии, не способной формировать гидратные пробки [Haghi, R. K., Yang, J., & Tohidi, B. (2018). Integrated near infrared and ultraviolet spectroscopy techniques for determination of hydrate inhibitors in the presence of NaCl. Industrial & Engineering Chemistry Research, 57(34), 11728–11737.; Kelland, M. A. (2006). History of the development of low dosage hydrate inhibitors. Energy Fuels, 20(3), 825–847.; Perrin, A., Musa, O. M., & Steed, J. W. (2013). The chemistry of low dosage clathrate hydrate inhibitors. Chemical Society Reviews, 42(5), 1996–2015.].

Главными недостатками THI является их высокая действующая концентрация (20 -

40% по массе), таким образом, на долю ингибитора приходится в среднем около 30% объема перекачиваемого продукта и, как следствие, это приводит к низкой безопасности как для человека, так и для окружающей среды за счет горючести и токсичности указанных выше спиртов.

Помимо этих факторов, в качестве отрицательной стороны использования ТНІ можно обозначить высокие материально-технические затраты (большие резервуары, рециркуляция этих растворителей) [Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803734-8.00013-8> © 2015 Elsevier Inc.].

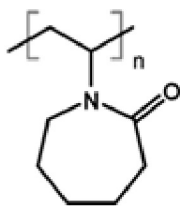
Известен смесевой термодинамический ингибитор для борьбы с гидратообразованием при добыче и транспорте газа, включающий мочевины (50-60% мас.), глицерин (30-40% мас.) и воду (10-20% мас.) (SU 976035, 1982).

Недостатками известного ингибитора является высокая вязкость, а также недостаточная ингибирующая способность, обусловленная низкой антигидратной активностью компонентов состава.

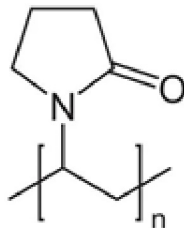
Большинство АА представляют из себя заряженные молекулы, состоящие из длинноцепочечного алкильного заместителя (липофильный фрагмент) и фрагмента ониевого соли (аммониевой или фосфониевой), и по своей природе являются поверхностно-активными веществами, например, тетрабутиламмония хлорид, трибутилдециламмония бромид и т.д. [Method for inhibiting the plugging of conduits by gas hydrates, US 5648575]. Данные соединения обладают отличной способностью ингибировать агломерацию газовых гидратов, однако, относясь к классу четвертичных аммониевых и фосфониевых солей, проявляют ярко выраженное токсическое действие на эукариотические и прокариотические клетки живых организмов, разрушая целостность их мембраны [Антисептическое лекарственное средство, RU 2641309 C1]. Кроме того, для эффективной работы антиагломерантов обязательно требуется наличие жидкой углеводородной фазы (нефть, конденсат) для образования и стабилизации эмульсии обратного типа (вода в масле). Таким образом, необходимость последующего разрушения этих эмульсий при использовании, с дополнительным использованием антиагломерантов еще в большей степени усложняет технологический процесс в целом [RU 2705645 C1].

При этом АА являются неэффективными при высоком объеме водной фракции (~60 об.%) в жидкой фазе [RU 2715582 C2].

Наиболее интересным выглядит класс кинетических ингибиторов гидратообразования КНІ. Коммерческие КНІ обычно представляют собой водорастворимые низкомолекулярные полимеры, такие как гомо- или сополимеры N-винилпирролидона и N-винилкапролактама, активные группы которых задерживают зародышеобразование и рост кристаллов гидратов. [Qasima, A., Khana, M.S., Lala, B., Shariffa A.M. (2019). A perspective on dual purpose gas hydrate and corrosion inhibitors for flow assurance. Journal of Petroleum Science and Engineering 183, 106418; Патент РФ 2715582 C2].



Полिवинилкапролактam



Полिवинилпирролидон

Известны сополимеры винилпирролидона и винилкапролактама с производными акриловой и метакриловой кислот используемые с целью усиления ингибирующих

образование гидратов свойств [Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803734-8.00013-8> © 2015 Elsevier Inc.].

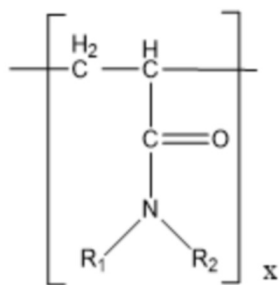
Недостаток КНІ в целом заключается в их низкой растворимости в водной фазе (до 2% мас.), таким образом, данное физическое свойство не позволяет им (КНІ) понизить равновесную температуру кристаллизации льда и разложения газовых гидратов, т.е. достаточное влияние на термодинамику процесса у данных КНІ отсутствует. Этот факт, как следствие, накладывает ограничение на их использование в технологических процессах при низких температурах, когда требуется одновременное предотвращение образования льда и газовых гидратов. При чем, КНІ становятся неэффективными (индукционный период приближается к нулевому) при высоких значениях степени переохлаждения (выше 12°C).

Кроме того, КНІ значительно хуже ингибируют образование гидратов кубической структуры I (метан, углекислый газ, сероводород) по сравнению с гидратами кубической структуры II (углеводородные газовые смеси) [RU 2705645 C1].

Также известен кинетический ингибитор гидратообразования Luvicap EG, выпускаемый компанией BASF [Wu R. et al. Methane-propane mixed gas hydrate film growth on the surface of water and Luvicap EG solutions // Energy & Fuels. - 2013. - т. 27. - №. 5. - с. 2548-2554]. Данный состав представляет собой 40% раствор поли(N-винилкапролактама) в моноэтиленгликоле.

Недостатками указанного ингибитора являются недостаточно низкая температура застывания, составляющая минус 12,9°C, что не позволяет использовать данный состав при более низких температурах, высокая динамическая вязкость (16700 мПа·с при 20°C), что значительно затрудняет перекачку и дозирование данного состава. Кроме того, данный состав не обеспечивает существенной задержки образования гидратной фазы при высоких значениях степени переохлаждения (выше или равно 12°C) [RU 2705645 C1].

Известен способ замедления образования газовых гидратов [RU 2126513]. В качестве кинетического ингибитора предлагается использовать водорастворимое высокомолекулярное соединение, образованное из производного акриламида, в котором атомы водорода при азоте замещены на группы R₁ и R₂:



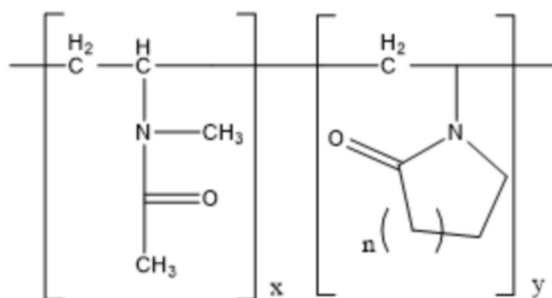
При этом R₁ является углеводородным радикалом с числом атомов углерода от 1 до 10, и числом гетероатомов от 0 до 4, выбранных из группы, состоящей из азота, кислорода, серы и их комбинаций; R₂ является атомом водорода или углеводородным радикалом с числом атомов углерода от 1 до 10, и числом гетероатомов от 0 до 4, выбранных из группы, состоящей из азота, кислорода, серы и их комбинаций. R₁ и R₂ могут быть связаны в цикл, содержащий от 3 до 10 атомов углерода и указанное число гетероатомов от 0 до 4, выбранных из группы, содержащей водород, кислород, серу и их комбинации.

Недостатком известного способа является технологическая сложность синтеза

используемых высокомолекулярных соединений, связанная с использованием материалоемкой установки, необходимостью постоянной продувки колбы во время синтеза инертным газом, использованием специально подготовленных абсолютизированных органических растворителей.

Максимально достигнутые величины переохлаждения, характеризующие антигидратную активность предложенных полимеров при их концентрации 0,5% мас., в известном способе составляют 14°C, что налагает ограничения на использование описываемых ингибиторов при более высоких значениях переохлаждения [RU 2436806 C1]. Таким образом, известное техническое решение является низкоэффективным при использовании по назначению, т.к. среднегодовая температура выше 14°C, не является характерной для погодных условий на территориях РФ, особенно северных.

Известен способ ингибирования образования гидратов [RU 2134678]. В качестве кинетического ингибитора предлагается использовать водорастворимый сополимер N-метил-N-винилацетамид/виниллактam общей формулы:



где $n=1-3$; сумма x и y представляет собой среднее число, достаточное для получения средней молекулярной массы около 1000-6000000.

Известному техническому решению присущи указанные выше недостатки, связанные со сложностью получения используемого высокомолекулярного соединения. Недостатком также является ограничение максимальной величины переохлаждения 16,7°C предложенных полимеров при их концентрации 0,5% мас. [RU 2436806 C1].

Таким образом, известное техническое решение является низкоэффективным при использовании по назначению, т.к. среднегодовая температура выше 16°C, не является характерной для погодных условий на территориях РФ, особенно северных.

Известен кинетический ингибитор гидратообразования в виде композиции соединений, содержащий четвертичное аммониевое соединение, водорастворимый полимер, оксиэтилированный и/или оксипропилированный амин, оксиэтилированный и/или оксипропилированный диол, алифатический спирт с числом атомов углерода от 5 до 6, метанол или этанол, или их смесь с водой при различных соотношениях компонентов [RU 2677494 C1]. Недостатком известного технического решения является высокое (до 50 % мас.) содержание аммониевых солей, которые, как было указано выше, снижают безопасность данной композиции для человека и окружающей среды.

При этом важно отметить тот факт, что в целом для КНИ кроме указанных выше недостатков присуща проблема низкой биodeградации вследствие их структурных особенностей, что делает данный класс ингибиторов гидратообразования экологически неприемлемым [US 8 895 478; Sheng, Q., Silveira, K. C. Da, Tian, W., Fong, C., Maeda, N., Gubner, R., & Wood, C. D. (2017). Simultaneous Hydrate and Corrosion Inhibition with Modified Poly(vinyl caprolactam) Polymers. Energy Fuels, 31(7), 6724–6731].

В качестве же ингибиторов двойного назначения на дату представления заявочных материалов заявителем выявлены ионные жидкости, аминокислоты и биополимеры (в том числе модифицированные) [Qasim, A., Khan, M.S., Lal, B., Shariff A.M. (2019). A

perspective on dual purpose gas hydrate and corrosion inhibitors for flow assurance. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 183, 106418].

Ионные жидкости, несмотря на отличную способность ингибировать образование газогидратов, практически не используются в промышленных процессах, за редким исключением.

Это связано с чрезвычайно высокой стоимостью технологии их получения [Haidera, J., Saeed, S., Qyuum, M.A., Kazmi, B., Ahmad, R., Muhammad, A., Lee M. (2020). Simultaneous capture of acid gases from natural gas adopting ionic liquids: Challenges, recent developments, and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 123, 109771]. Таким образом, их использование в качестве ингибиторов гидратообразования также экономически нецелесообразно.

Также заявителем выявлено, что большинство ионных жидкостей относятся к токсичным материалам [Pretti, C., Chiappe, C., Pieraccini, D., Gregori, M., Abramo, F., Monnia, G., Intorrec L. (2006). Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (*Danio rerio*). *Green Chemistry*, 8, 238–240] и одновременно обладают низкой биоразлагаемостью [Gathergood, N., Garcia, M.T., Scammells P.J. (2004). Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation. *Green Chemistry*, 6, 166–175; Garcia, M.T., Gathergood, N., Scammells P.J. (2005). Biodegradable ionic liquids Part II. Effect of the anion and toxicology. *Green Chemistry*, 7, 9–14].

Аминокислоты глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин, тирозин, серин, аргинин и лизин были изучены с точки зрения ингибиторов гидратов метана и углекислого газа [Qasim, A., Khan, M.S., Lal, B., Shariff A.M. (2019). A perspective on dual purpose gas hydrate and corrosion inhibitors for flow assurance. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 183, 106418]. Однако они недостаточно эффективны и стабильны в растворах, а также способствуют росту микроорганизмов, поскольку являются для них питательным субстратом [Otake, T., Taniguchi, T., Furukawa, Y., Kawamura, F., Nakazawa, H., Kakegawa T. (2011). Stability of Amino Acids and Their Oligomerization Under High-Pressure Conditions: Implications for Prebiotic Chemistry *Astrobiology*, 11, 799–813; Parr, M.D., Bertch, K.E., Rapp, R.P. (1985). Amino acid stability and microbial growth in total parenteral nutrient solutions. *American journal of hospital pharmacy*, 42, 2688–2691].

Из биополимеров в качестве ингибиторов двойного назначения выявлен достаточно узкий ряд соединений, а именно хитозан, пектин, крахмал и полиаспарагиновая кислота (нативные биополимеры) [Qasim, A., Khan, M.S., Lal, B., Shariff A.M. (2019). A perspective on dual purpose gas hydrate and corrosion inhibitors for flow assurance. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 183, 106418].

В целом, нативные биополимеры обладают достаточно низкой способностью ингибировать образование газогидратов и коррозию, а также часто малорастворимы в воде. Заявителем выявлено, что включение сульфонатных групп в основную цепь хитозана улучшает его растворимость в воде [Rwei, S.-P., Lien, C.-C. (2014). Synthesis and viscoelastic characterization of sulfonated chitosan solutions. *Colloid and Polymer Science*, 292, 785–795]. Однако исследований по способности данного полимера ингибировать образование гидратов и коррозию заявителем из исследованного уровня техники не выявлены.

Из литературы известно использование различных полиуретанов в качестве ингибиторов гидратообразования [Farhadian, A., Varfolomeev, M., Kudbanov, A., Gallyamova S., (2019). A new class of promising biodegradable kinetic/anti-agglomerant methane hydrate inhibitors based on castor oil. *Chemical Engineering Science*, 206, 507–517; Farhadian, A., Kudbanov, A., Varfolomeev, M., Dalmazzone D., (2019). Waterborne Polyurethanes as a New

and Promising Class of Kinetic Inhibitors for Methane Hydrate Formation. Scientific Reports, 9, 9797; US 2019/0375979 A1], однако наличие способности ингибировать коррозию для данного класса соединений заявителем также не выявлено.

В целом, описанные выше соединения нельзя рассматривать в качестве аналога заявленного технического решения, по причине отсутствия сходства с заявленным техническим решением как по химической структуре, так и по составу и молекулярным массам.

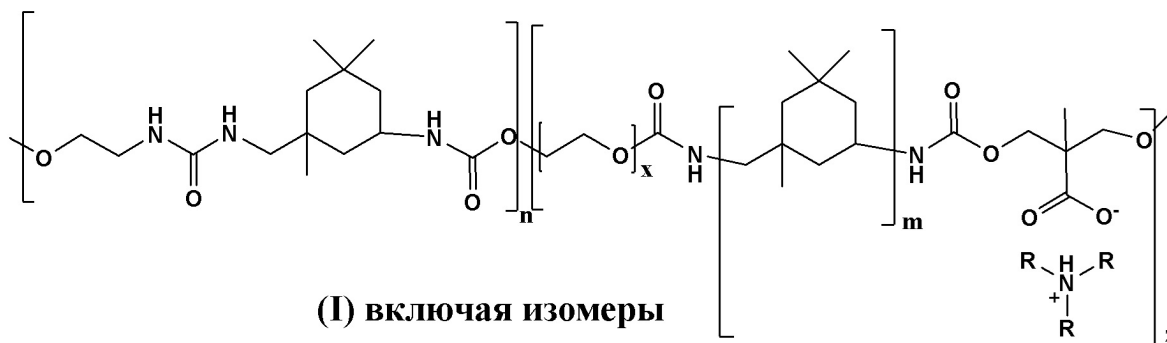
Из описанного выше следует, что заявителем на дату подачи заявки не выявлены в мире высокоэффективные технические решения для предотвращения образования газовых гидратов при добыче, транспортировке и переработке углеводородов. Все реагенты, имеющиеся в арсенале средств борьбы с гидратообразованием, на фоне полезных свойств обладают теми или иными описанными выше недостатками.

Таким образом, проведённый заявителем анализ российских и зарубежных патентных баз данных, научной литературы, Интернет-ресурсов, даёт основания сделать вывод о том, что из исследованного уровня техники не выявлены аналоги к заявленному техническому решению как по химической структуре, так и по составу.

Вместе с тем заявителем выявлены соединения, которые являются аналогами заявленного технического решения по назначению, но которые, однако обладают указанными выше недостатками, а именно - недостаточно высокой эффективностью, безопасностью или же высокой стоимостью производства при их использовании по назначению.

Задачей и техническим результатом заявленного технического решения является создание ингибиторов гидратообразования и коррозии на основе полиуретанов, что в конечном итоге обеспечивает расширение линейки нефтепромысловых реагентов указанного назначения и снижения экономических затрат.

Сущностью заявленного технического решения является ингибитор гидратообразования и коррозии на основе полиуретанов для добычи, переработки и транспортировки углеводородного сырья общей формулы I, включая изомеры:



где сумма n , m , x и z представляет собой число, достаточное для получения молекулярной массы 1850 - 2000 Да при

R = этил $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(I-1)}$ (Et)

R = н-пропил CH₃-CH₂-CH₂-(I-2) (n-Pr)

R = н-бутил $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--(I-3)}$ (n-Bu).

Заявленное техническое решение иллюстрируется Фиг.1 - Фиг.5.

На Фиг.1 представлена Таблица 1, где приведено время начала образования гидрата метана и конверсия метана при 2°С и 9 МПа в условиях перемешивания, где:

a) Farhadian, A., Varfolomeev, M., Kudbanov, A., Gallyamova S., (2019). A new class of promising biodegradable kinetic/anti-agglomerant methane hydrate inhibitors based on castor oil. *Chemical Engineering Science*, 206, 507–517

б) Farhadian, A., Kudbanov, A., Varfolomeev, M., Dalmazzone D., (2019). Waterborne Polyurethanes as a New and Promising Class of Kinetic Inhibitors for Methane Hydrate Formation. Scientific Reports, 9, 9797.

На Фиг.2 представлена Таблица 2, где приведена эффективность ингибирования коррозии заявленных ингибиторов в 2 М НСl при 25°C.

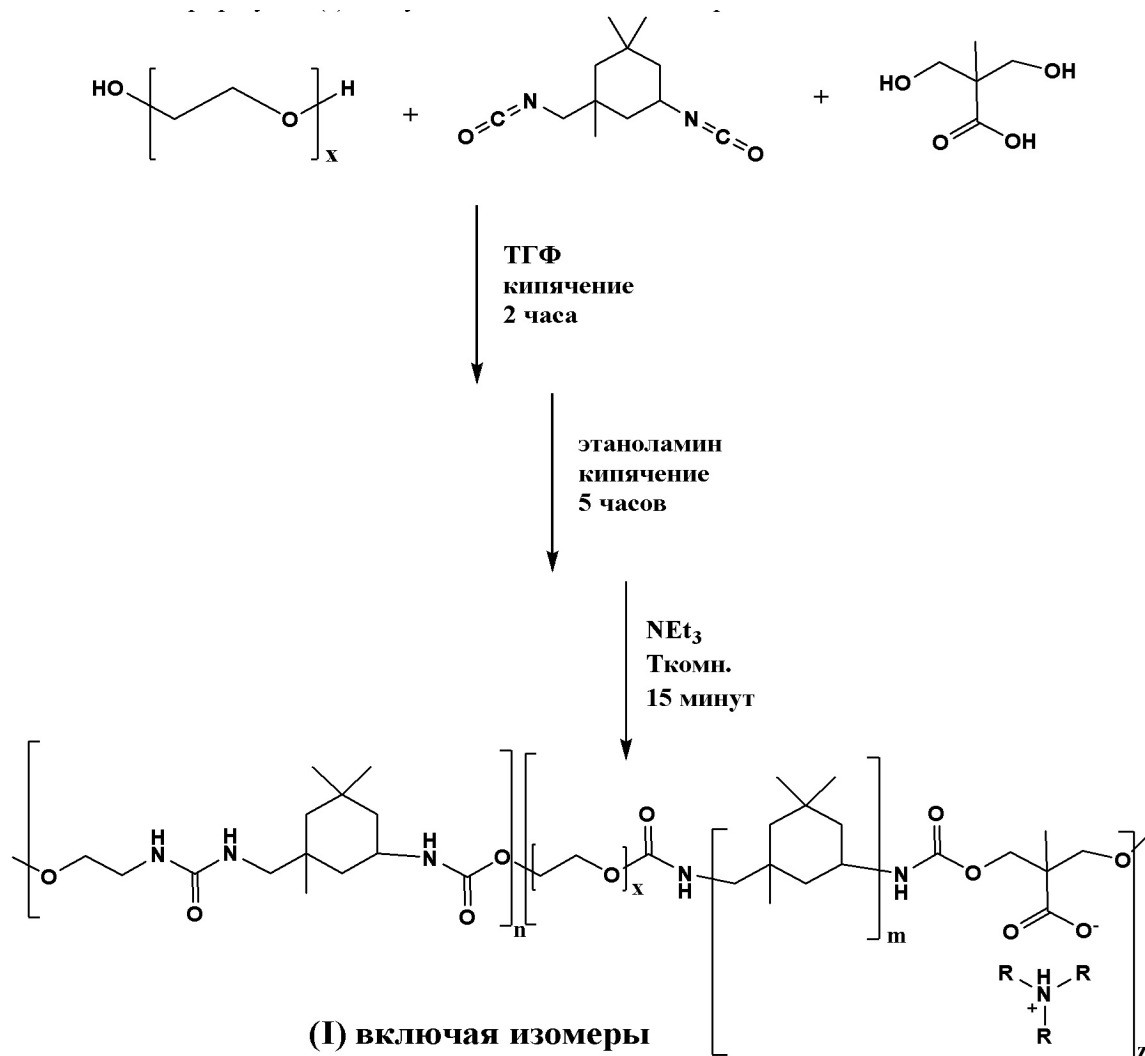
На Фиг. 3 представлена Таблица 3, где приведены соотношения исходных реагентов, используемых в синтезе полиуретанов формулы I, включая изомеры.

На Фиг. 4 представлены спектры ^1H и ^{13}C ЯМР полиуретанов формулы I, включая изомеры.

На Фиг. 5 представлены спектры ИК полиуретанов формулы I, включая изомеры.

Задача решается и заявленный технический результат достигается синтезом соединения формулы (I) (включая изомеры), обладающего способностью ингибировать образование газовых гидратов и ингибировать коррозию.

Соединение формулы (I) получают согласно нижеприведенной схеме 1.



где сумма n, m, x и z представляет собой число, достаточное для получения молекулярной массы 1850 - 2000 Да при

R = этил $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--(I-1)}$ (Et)

R = н-пропил $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--(I-2)}$ (n-Pr)

R = н-бутил $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--(I-3)}$ (n-Bu).

Схема 1.

Характеристики соединений представлены в примерах конкретного выполнения

заявленного технического решения и на Фиг. 4 – Фиг. 5 соответственно.

Исходные компоненты для синтеза и характеристики заявленного технического решения - триэтиламин, трипропиламин, трибутиламин, изофторондиизоцианат, полиэтиленгликоль 400, поливинилпирролидон (PVP) и дейтерированный диметилсульфоксид-d (99.8% d) были приобретены у Sigma-Ald. 2,2-Бис(гидроксиметил) пропионовая кислота, моноэтаноламин и тетрагидрофуран были получены от Merck Chemical Co.

Структура полученных соединений подтверждена методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AVANCE-400. Химический сдвиг определяли относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного диметилсульфоксида (^1H и ^{13}C). Инфракрасные спектры ($600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) регистрировали с использованием FTIR-спектрометра Vertex 70 (Bruker, Германия), оснащенного аксессуаром ATR с однозеркальным кристаллом ZnSe (MIRacle, PIKE Technologies). Фоновые спектры 128 сканов с разрешением 4 см^{-1} были вычтены из выборочных спектров. Для определения молекулярной массы полученных водорастворимых полиуретанов был использован метод гелепроникающей хроматографии. Результаты приведены на Фиг. 3. Молекулярная масса полимеров варьируется от 1.8 кДа до 2 кДа.

Далее заявителем приведены примеры конкретного выполнения заявленного технического решения.

Пример 1. Получение полиуретанов общей формулы (I) (включая изомеры).

В 30 мл тетрагидрофурана в круглодонной колбе смешивают ПЭГ 400 (полиэтиленгликоль 400) и 2,2-дигидроксиметилпропионовую кислоту в соотношении, как указано в Таблице 3 на Фиг.3. Перемешивают 30 минут при кипячении с обратным холодильником до достижения гомогенности. После этого добавляют соответствующее количество диизоцианата. Через 2 часа к системе добавляют моноэтаноламин и реакцию продолжают в течение 5 часов при кипячении. После полимеризации реакционную смесь охлаждают до температуры окружающей среды и затем нейтрализуют путем добавления соответствующих третичных аминов (Таблица 3 на Фиг.3). Тетрагидрофуран упаривают, получают соответствующий полиуретан с количественным выходом. Спектры ЯМР представлены на Фиг.4, спектр ИК – на Фиг.5.

Пример 2. Исследование способности полиуретанов общей формулы (I) (включая изомеры) ингибировать образование газовых гидратов.

Для изучения процессов образования гидратов метана в динамических условиях и оценки эффективности полученных ингибиторов был использован перемешивающий реактор высокого давления 2929 0000 TOP INDUSTRIE. Водный раствор исследуемого полиуретана (30 мл) перемешивали механической мешалкой высокого давления со скоростью 400 об./мин., при температуре 2°C и давлении газа 9 МПа. Образование гидрата наблюдали визуально, а так же по резкому падению давления и повышению температуры раствора. Фиксировали время начала образования гидрата метана и конверсию метана в гидрат (определяли по конечному давлению в системе).

Как видно из Таблицы 1 на Фиг.1, в присутствии соединений общей формулы I (включая изомеры) (концентрация 1%) образование гидратов начинается через 32.3 – 35.1 минут (конверсия метана в гидрат составляет 7.7% – 18.8%), в то время как в присутствии PVP (концентрация 1%) гидраты образуются через 15.2 минуты с конверсией 39%. В присутствии известных полиуретанов CWP UU и WPUU в концентрации 0.5% гидраты образуются через 17.83 и 12.32 минут соответственно, в то время как

полиуретаны формулы I дают сопоставимые значения 12.3 – 13.8 минут. Следует отметить, что значения конверсии метана в гидрат для полиуретанов CWP UU и WPUU в литературе не описаны. В отсутствие ингибиторов гидраты образуются уже через 2.08 мин. с конверсией 60%.

Пример 3. Исследование способности полиуретанов общей формулы (I) (включая изомеры) ингибировать коррозию.

Электрохимический комплекс, включающий потенциометр BASi EC Epsilon и установку для вольтамперометрии BASi C3 Cell Stand, был использован для исследования потенциала разомкнутой цепи при 25°C. Электрохимическая ячейка состояла из рабочего

электрода, выполненного из образца углеродистой стали, с поверхности 1 см², платинового противоиэлектрода и хлоридсеребряного электрода в качестве электрода сравнения. Эксперимент проводили после выдерживания электрода в течение 1 часа в 2 М HCl в отсутствие и в присутствии ингибиторов при различных концентрациях для достижения стабильного потенциала разомкнутой цепи. Кривые потенциодинамической поляризации и сопротивления линейной поляризации регистрировали путем удаления потенциала электрода на ± 0.25 В от рабочего потенциала коррозии при скорости сканирования 1.0 мВ/с.

Как видно из Таблицы 2 на Фиг.2, в присутствии соединений общей формулы I (включая изомеры) значение эффективности ингибирования коррозии сравнимо с коммерческим ингибитором (NALCO Product, США) в концентрациях 0.005% и составляет 84-85% и 87% соответственно. Фактов ингибирования коррозии полиуретанами при анализе уровня техники заявителем не выявлены.

Таким образом, из описанного выше можно сделать вывод, что заявителем достигнуты поставленные задачи и заявленный технический результат, а именно – созданы ингибиторы гидратообразования и коррозии на основе полиуретанов, что в конечном итоге обеспечивает расширение линейки нефтепромысловых реагентов указанного назначения и снижения экономических затрат.

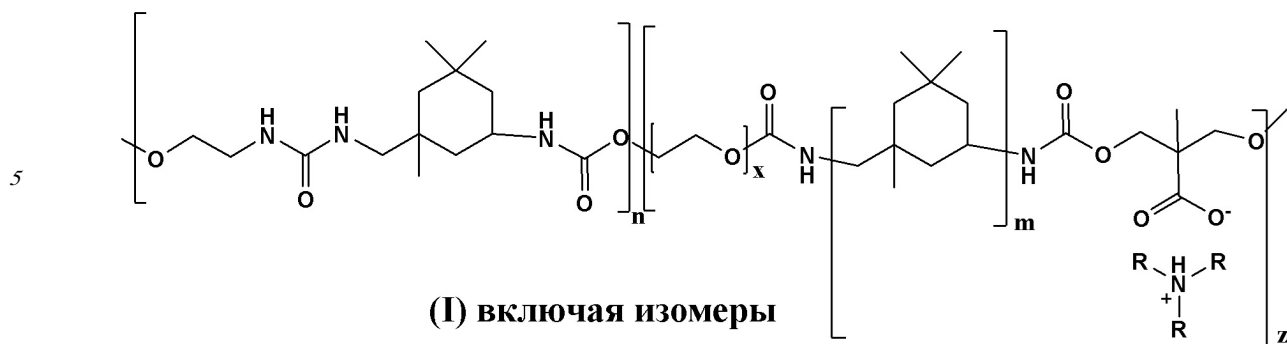
Заявленное техническое решение соответствует критерию «новизна», предъявляемому к изобретениям, так как из исследованного уровня техники не выявлены технические решения, обладающие заявленной совокупностью признаков, обеспечивающих достижение заявленных результатов.

Заявленное техническое решение соответствует критерию «изобретательский уровень», предъявляемому к изобретениям, так как не является очевидным для специалиста в данной области науки и техники, так как заявленное техническое решение обеспечивает возможность одновременной реализации двух задач (ингибирование гидратообразования и решения вопросов ингибирования коррозии) с более высокими потребительскими свойствами, являющимися высокоэффективными при использовании по назначению.

Заявленное техническое решение соответствует критерию «промышленная применимость», так как может быть реализовано на любом специализированном предприятии с использованием стандартного оборудования, известных отечественных материалов и технологий.

(57) Формула изобретения

Ингибитор гидратообразования и коррозии на основе полиуретанов для добычи, переработки и транспортировки углеводородного сырья общей формулы I, включая изомеры:



где сумма n, m, x и z представляет собой число, достаточное для получения молекулярной массы 1850 - 2000 Да при

R = этил CH₃-CH₂-(I-1) (Et)

R = н-пропил CH₃-CH₂-CH₂-(I-2) (n-Pr)

R = н-бутил CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-(I-3) (n-Bu).

15

20

25

30

35

40

45

Таблица 1

Время начала образования гидрата метана и конверсия метана при 2 °С и 9 МПа
в условиях перемешивания

Образец	Концентрация (масс.%)	Время начала образования гидрата метана (мин)	Конверсия метана (%)
Вода	-	2.08	60
I-1	0.5	13.8	22.4
I-1	1	35.1	18.8
I-2	0.5	12.3	12.2
I-2	1	32.3	7.7
I-3	0.5	12.8	16.1
I-3	1	33.4	10
CWPUU ^{a)} 3.2 кДа	0.5	17.83	н.д.*
WPUU ^{b)} 3.8 кДа	0.5	12.32	н.д.*
PVP	1	15.2	39

*н.д. — нет данных

Фиг. 1

Таблица 2

Эффективность ингибирования коррозии заявленных ингибиторов в 2 М НСl при 25 °С

Образец	Концентрация (масс.%)	Эффективность ингибирования коррозии (IE%)
Вода	-	-
I-1	0.005	84.9
I-1	0.1	98.5
I-2	0.005	84.2
I-2	0.1	98.1
I-3	0.005	85.2
I-3	0.1	99.1
Коммерческий ингибитор (NALCO Product, США	0.005	87.0

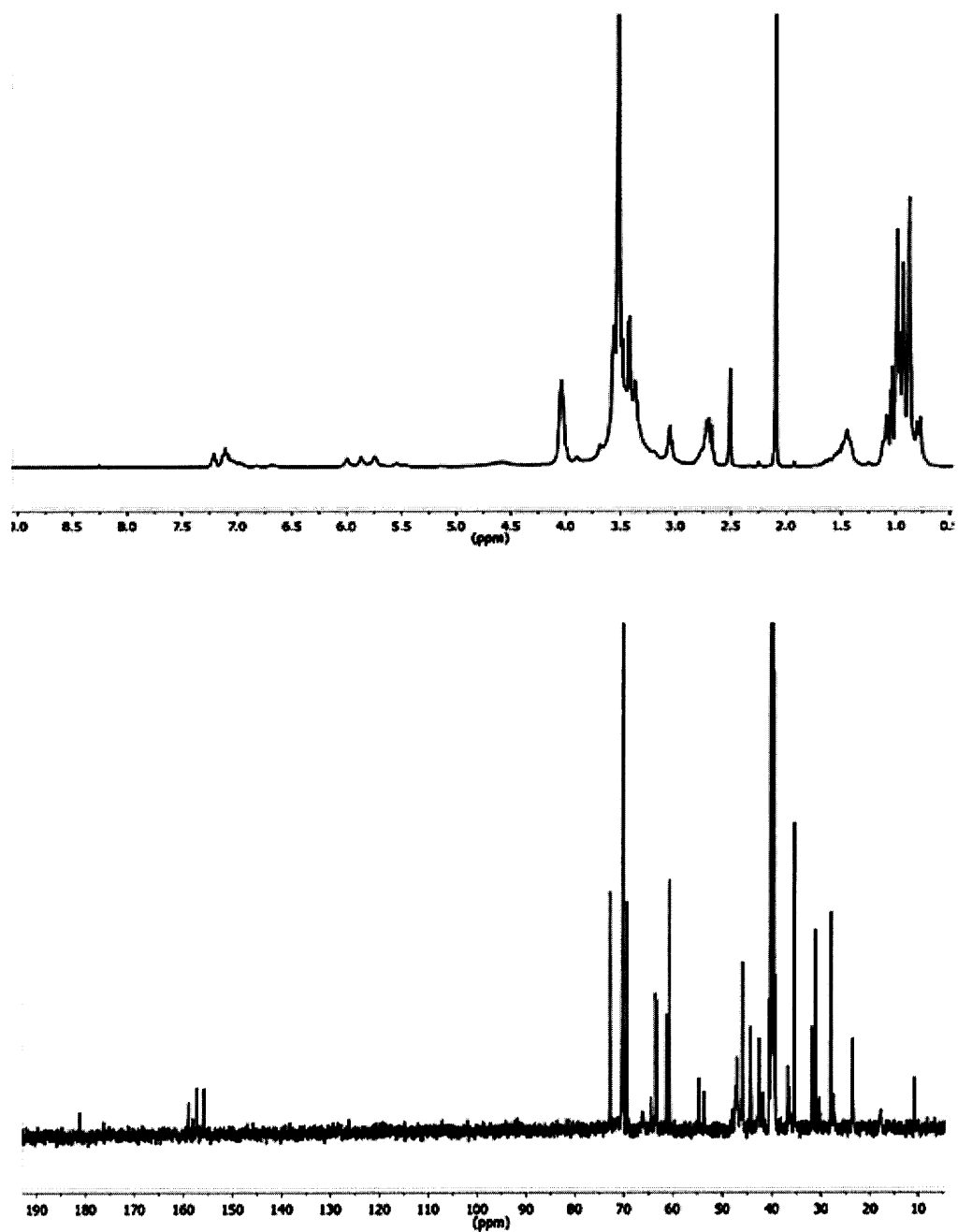
Фиг. 2

Таблица 3

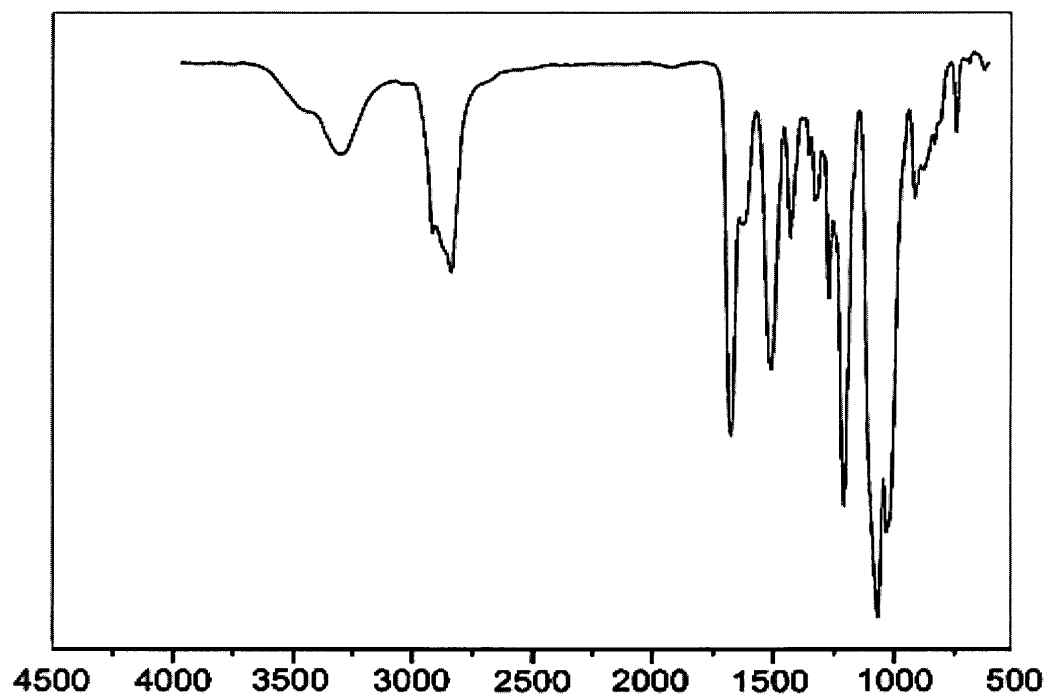
Соотношения исходных реагентов, используемых в синтезе полиуретанов формулы I, включая изомеры.

образец	диизоцианат (моль)	ПЭГ 400 (моль)	2,2-бис(гидроксиметил)пропионовая кислота (моль)	этаноламин (моль)	триэтиламин (моль)	трипропиламин (моль)	трибутиламин (моль)	Молекулярная масса (кДа)
I-1	0.0153	0.0032	0.0106	0.0015	0.01272	-	-	~1.93
I-2	0.0153	0.0084	0.0053	0.0015	-	0.00636	-	~1.98
I-3	0.0153	0.0084	0.0053	0.0015	-	-	0.00636	~1.87

Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5